

PRODUCTION OF AQUEOUS SOLUTION OF GLYCOLIC ACID

Patent number: JP9002998
Publication date: 1997-01-07
Inventor: YAMAMOTO YOSHIHIRO; INOUE YOSHIHISA; KIYONO SHINJI; FUKUDA RITSUKO; ITO KENJI; TAKAGI USAJI
Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS
Classification:
- international: **B01J21/12; B01J39/08; C01B31/08; C07B63/00; C07C51/16; C07C51/47; C07C59/06; C07B61/00; B01J21/00; B01J39/00; C01B31/00; C07B63/00; C07C51/16; C07C51/42; C07C59/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C59/06; B01J21/12; B01J39/08; C01B31/08; C07B63/00; C07C51/16; C07C51/47**
- european:
Application number: JP19950154244 19950621
Priority number(s): JP19950154244 19950621

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9002998

PURPOSE: To directly produce a colorless aqueous solution of free glycolic acid with a simple method using an aqueous solution of glyoxal as a starting substance. **CONSTITUTION:** This aqueous solution of glycolic acid having a Gardner color scale of ≤ 1 is produced by (1) heating an aqueous solution of glyoxal having a concentration of $\leq 85\text{wt.}\%$ at $\leq 50\text{ deg.C}$ in the presence or absence of catalyst, (2) adjusting the pH of the reaction liquid containing glycolic acid to ≤ 2 , (3) filtering the obtained acidic solution to remove solid component from the acidic solution, (4) passing the filtrate through a column packed with a porous material having a specific surface area of $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$ and an average pore diameter of $\leq 200\text{\AA}$ while keeping the column at $\leq 40\text{ deg.C}$, (5) adjusting the pH of the effluent to ≥ 1 and (6) passing through a column packed with a cation exchange resin at $\leq 40\text{ deg.C}$.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-2998

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 59/06		9450-4H	C 0 7 C 59/06	
B 0 1 J 21/12			B 0 1 J 21/12	X
39/08			39/08	
C 0 1 B 31/08			C 0 1 B 31/08	Z
C 0 7 B 63/00		7419-4H	C 0 7 B 63/00	F
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-154244

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月21日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 山本 喜博

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 井上 佳尚

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 清野 真二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリコール酸水溶液の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 グリオキザールの水溶液を出発物質として、簡便な方法で遊離のしかも着色のないグリコール酸水溶液を直接製造する方法を提供する。

【構成】 ①85重量%以下の濃度であるグリオキザールの水溶液を、触媒の存在下または非存在下で50℃以上に加熱し、②得られたグリコール酸を含有する反応液を、pH2以下の酸性溶液に調整し、③濾過操作によって当該酸性溶液中に存在する固体成分を除去し、④得られた濾液を、比表面積が500m²/g以上でかつ平均細孔径が200オングストローム以下の多孔質体を充填したカラムに、40℃以下の温度で流通させ、⑤この流出液のpHを1以上となるよう調整し、⑥陽イオン交換樹脂を充填したカラムに、40℃以下の温度で流通させることからなる、ガードナー数1以下の色相であるグリコール酸水溶液の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①85重量%以下の濃度であるグリオキザールの水溶液を、触媒の存在下または非存在下で50℃以上に加熱し、

②得られたグリコール酸を含有する反応液を、pH2以下の酸性溶液に調整し、

③濾過操作によって当該酸性溶液中に存在する固体成分を除去し、

④得られた濾液を、比表面積が500m²/g以上でかつ平均細孔径が200オングストローム以下の多孔質体を充填したカラムに、40℃以下の温度で流通させ、

⑤この流出液のpHを1以上となるよう調整し、

⑥陽イオン交換樹脂を充填したカラムに、40℃以下の温度で流通させることからなる、ガードナー数1以下の色相であるグリコール酸水溶液の製造方法。

【請求項2】 グリオキザールの水溶液が、5ないし60重量%の濃度である請求項1記載の方法。

【請求項3】 加熱する温度が、100ないし200℃である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 得られたグリコール酸を含有する反応液をpH2以下の酸性溶液に調整する際、新たにグリコール酸を加えて調整する請求項1、2または3記載の方法。

【請求項5】 得られたグリコール酸を含有する反応液をpH2以下の酸性溶液に調整する際、濃縮操作を行うことによりpHを調整する請求項1、2または3記載の方法。

【請求項6】 多孔質体が、比表面積が1000m²/g以上でかつ平均細孔径が100オングストローム以下の活性炭である請求項1、2、3、4または5記載の方法。

【請求項7】 流出液のpHを1以上となるよう調整する際、希釈操作により調整する請求項1、2、3、4、5または6記載の方法。

【請求項8】 陽イオン交換樹脂が強酸性陽イオン交換樹脂である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、グリオキザールの水溶液からグリコール酸水溶液を製造する方法に関するものである。グリコール酸は、工業用洗浄剤や化粧品原体及びポリグリコール酸の原料等として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】グリコール酸の製造法としては、ホルムアルデヒドを一酸化炭素と水でカルボニル化する方法が公知である（米国特許第2153064号、米国特許第2152852号、特公昭51-28615号公報他多数）。このカルボニル化反応は、強酸性の触媒の存在下

に、高温、高圧条件下で反応させる方法であって、反応条件が過酷で、製造装置も高価である等の問題点がある。

【0003】一方、エチレングリコールまたはアセトアルデヒドの酸化によって容易に得られるグリオキザールを水酸化ナトリウム等の強アルカリと反応させる、いわゆるカニッツァロ反応により、グリコール酸アルカリ金属塩を合成し、これに酸を加えてグリコール酸を得る方法も公知である（Homolka, Chem. Ber., 54, 1395(1921); Salomaa, Acta Chem. Scand., 10, 311(1956)他）。しかし、この方法は強アルカリを当量以上に使用する必要があること、また反応生成物はグリコール酸のアルカリ金属塩であり、これから遊離のグリコール酸を得るためには当量以上の酸を使用する必要があること、更にこれら遊離のグリコール酸を得るための工程の他、副生した塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩を除去するための精製工程が必要である等非常に煩雑な工程をいくつも要し、製造コストが増大すること等の大きな欠点がある。

【0004】また、特開昭61-277649号には、「グリオキザールの分子内酸化還元によりグリコール酸を製造するに際し、アルミニウム、ガリウム、インジウム、錫、チタン、ジルコニウム、ニオブ、バナジウム、クロムから成る群から選ばれた元素の無機酸塩を触媒として反応させるところに特徴がある（第2頁第1欄9行～14行）」遊離のグリコール酸の製造方法が開示されている。本方法はグリオキザールの水溶液から直接グリコール酸水溶液が得られる点で画期的な方法ではあるが、触媒として用いた金属無機酸塩の成分が反応生成液中に溶解し混入してしまうことにより、または微量の有色副生物成分の存在により、得られた反応生成液が着色しており、このまま製品のグリコール酸として出荷するには問題があった。

【0005】本発明者らは既に、グリオキザールの水溶液を出発物質として、簡便な方法により効率よく遊離のしかも着色のないグリコール酸水溶液を製造する方法を見だし特許出願した（特願平7-123459）。即ち、「①85重量%以下の濃度であるグリオキザールの水溶液を、触媒の存在下または非存在下で50℃以上に加熱し、②得られたグリコール酸を含有する反応液を、pH2以下の酸性溶液に調整し、③濾過操作によって当該酸性溶液中に存在する固体成分を除去し、④得られた濾液と、比表面積が500m²/g以上でかつ平均細孔径が200オングストローム以下の多孔質体を、40℃以下の温度で接触させることからなる、ガードナー数3以下の色相であるグリコール酸水溶液の製造方法」である。この簡便な方法により着色のないグリコール酸水溶液が得られ、そのまま製品グリコール酸水溶液として利用できるようになった。しかしながら、理由は明確ではないが、本発明により得られたグリコール酸水溶液を加

熱したり、長期間空気中で保存したりすると、徐々にではあるが再び少し着色してしまうという現象が見つかった。当該グリコール酸水溶液をそのまま、例えば洗浄剤等として使用する場合は何等问题はないが、長期間保存する場合は不活性ガス中で保存する必要性が生じたり、また、合成原料等として加熱操作を加える場合等には脱色に手間が掛かったりするなど問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、グリオキザールの水溶液を出発物質として、遊離のしかも着色がないグリコール酸水溶液を製造する方法を提供することにあり、および加熱操作を加えても、また長期保存しても再着色しない安定なグリコール酸水溶液を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、グリオキザールの水溶液を出発物質として、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、意外なことに、特定の濃度のグリオキザールの水溶液を特定の温度以上で加熱反応させて得られたグリコール酸を含有する反応液を、特定のpHになるよう調整した後、濾過操作を行い、その得られた濾液を特殊な性状を有する多孔質体を充填したカラムに流通させ、この流出液を特定のpHになるよう調整した後、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに流通させることにより、高収率で遊離のグリコール酸を含有する水溶液が得られるとともに、得られたグリコール酸水溶液は着色もなく、そのまま製品グリコール酸水溶液として利用でき、また加熱操作や長期保存による再着色もない、という極めて効率のよいグリコール酸水溶液の製造方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、①85重量%以下の濃度であるグリオキザールの水溶液を、触媒の存在下または非存在下で50℃以上に加熱し、②得られたグリコール酸を含有する反応液を、pH2以下の酸性溶液に調整し、③濾過操作によって当該酸性溶液中に存在する固体成分を除去し、④得られた濾液を、比表面積が500m²/g以上でかつ平均細孔径が200オングストローム以下の多孔質体を充填したカラムに、40℃以下の温度で流通させ、⑤この流出液のpHを1以上となるよう調整し、⑥陽イオン交換樹脂を充填したカラムに、40℃以下の温度で流通させることからなる、ガードナー数1以下の色相であるグリコール酸水溶液の製造方法である。以下、本発明を詳しく説明する。

【0009】本発明の方法においては、85重量%以下の濃度であるグリオキザールの水溶液を原料として用いる。濃度が85重量%を超えると重合等の着色を呈する副反応が起こってしまい、着色のないグリコール酸水溶液を得るのが困難となる。好ましくは、5ないし60重量%、より好ましくは10ないし50重量%の濃度である。

【0010】加熱する温度は50℃以上であり、好ましくは80ないし250℃、より好ましくは100ないし200℃で行われる。加熱する際の圧力は、反応系を液相に保つのに十分な圧力であり、減圧、常圧、加圧の何れでも実施することができ、特に制限はないが、通常0.1ないし230kg/cm²(絶対圧力)である。加熱する際、グリコール酸の収率やグリオキザールの転化率を高めるため触媒や添加剤を用いることもできる。用いる場合の触媒としては、例えば、固体酸触媒、または周期律表第3族から第14族の金属、もしくはその化合物が挙げられる。

【0011】固体酸触媒としては、反応条件下に酸性を示すもので、かつ固体状態にあるものであり、例えば、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、シリカ・ボリアもしくはアルミナ・ボリア等の2種以上の金属酸化物から成る複合酸化物；酸性白土、ベントナイトもしくはモンモリロナイト等の天然の粘土鉱物；ケイソウ土、シリカゲル、トリアもしくはアルミナ等の担体にリン酸もしくは硫酸等を担持させた固型化酸；シリカライト、モルデナイト、クリノプチロライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、ZSM-5もしくはZSM-39等の天然もしくは合成ゼオライト；ニオブ酸、アルミナ、酸化チタンもしくは酸化バナジウム等の単元系金属酸化物；またはシリカ・アルミナ、シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア、トリアもしくはグラファイト等の担体に5フッ化アンチモンもしくは3フッ化ホウ素を担持させた固体超強酸等を用いることができる。これらの内、好ましくはシリカ・アルミナ等の複合酸化物、またはモルデナイト等の天然もしくは合成ゼオライトが用いられる。これらの固体酸触媒は調整後そのまま用いることができるし、また市販品をそのまま用いることもできるが、必要に応じて鉍酸処理、スチーミング、EDTA処理、塩化シラン処理、塩化アルミ処理、乾燥または焼成等の通常の前処理を行った後用いることもできる。

【0012】周期律表第3族から第14族の金属、またはその化合物としては、例えば、ランタン、セリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ガリウムまたは錫から選ばれる金属の、ハロゲン化物、酸化物、複合酸化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩またはアルコキシド化合物である。好ましくは、これらの金属の酸化物または水酸化物である。

【0013】これらの触媒の使用量は、原料であるグリオキザールの総量に対して通常10重量%以下、好ましくは3重量%以下、更に好ましくは0.0001ないし1重量%の範囲で用いられる。用いる場合の添加剤としては、例えば、カルボン酸類が挙げられ、好ましくは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、グリオキシ

ル酸または蔞酸である。

【0014】これらの添加剤の使用量は、加熱開始時に用いるグリオキザール水溶液中の濃度が少なくとも0.001重量%であり、好ましくは0.001ないし10重量%、より好ましくは0.01ないし5重量%の範囲である。加熱する時間は、加熱する温度、グリオキザール濃度、使用する場合の触媒の種類や量等の条件により変化するので一様ではないが、通常数分から24時間の範囲である。

【0015】加熱する際、反応に必須である水を溶媒として行うことができるが、必要であればさらに他の溶媒を共存させて行うこともできる。用いられる溶媒としては、グリオキザールおよびグリコール酸と反応しないものであれば良く、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、フルオロベンゼン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ニトロトルエン等のニトロ化合物類などを例示することができる。また、用いる溶媒によって、二層以上の多層系で反応を行うこともできる。加熱する方法は、バッチ式または連続式の何れでも実施することができる。

【0016】以上の加熱操作により、遊離のグリコール酸を含有する反応液が得られる。本発明の方法においては、この得られたグリコール酸を含有する反応液をpH2以下の酸性溶液に調整する必要がある。酸性度が充分でないと、着色のないグリコール酸水溶液を得るのが困難となる。また、このpH調整操作によりpHを1ないし2に調整しておくと、後段の流出液のpH調整の段階でpHを1以上に調整する必要がなくなるのでより操作が簡便になり好ましい。

【0017】酸性溶液への調整は、新たに酸成分を加えることにより行うこともできるし、また濃縮等の操作により行うこともできる。新たに加える酸成分としては、酢酸、グリコール酸、シュウ酸もしくは乳酸等のカルボン酸類、または塩酸、硝酸もしくはリン酸などの無機酸類等が挙げられる。これらのうち、好ましくはカルボン酸類であり、更に好ましくはグリコール酸である。濃縮操作を行う場合、常圧濃縮でも減圧濃縮でも何れでもよく、また酸成分の添加と組み合わせることもできる。

【0018】調整操作に用いる、グリコール酸を含有する反応液は、加熱操作により得られた溶液をそのまましくは希釈して用いることができるし、既に固体成分が存在している場合等はあらかじめ濾過操作を行った後に

用いることもできる。また、これらグリコール酸を含有する反応液自体が既にpH2以下の酸性溶液となっている場合は、特別な調整操作を行わずにそのまま次の処理工程に使用することができる。調整する際の温度は、通常0℃以上、好ましくは15℃ないし200℃で行われる。調整する時間は当該溶液のpHが安定する時間であればよく、また調整する際の温度、グリコール酸濃度や濃縮する場合の濃縮程度、および加える場合の酸成分の種類等の条件により変化するが、通常数秒から5時間の範囲である。

【0019】以上の調整操作により得られた酸性溶液から、濾過操作によって当該酸性溶液中に存在する固体成分を濾別し除去する。濾過材は、濾紙、濾布、ガラスフィルターまたはメンブランフィルター等の通常の材料から選ばれる。また、セライトやシリカゲルなどの濾過助剤を用いることもできる。濾過温度は通常40℃以下であり、好ましくは15℃ないし40℃の範囲である。濾過方法は減圧濾過、常圧濾過または加圧濾過の何れでも用いることができる。

【0020】以上の操作により得られた濾液を、比表面積が500m²/g以上でかつ平均細孔径が200オングストローム以下の多孔質体を充填したカラムに流通させる。このような多孔質体としては、シリカ、シリカ・アルミナ、ゼオライトまたは活性炭等の多孔質体の内の適当な種類のものが用いられる。好ましい比表面積は1000m²/g以上であり、また好ましい平均細孔径は100オングストローム以下である。より好ましくは、比表面積が1000m²/g以上でかつ平均細孔径が100オングストローム以下の多孔質体であり、更に好ましくは、比表面積が1000m²/g以上でかつ平均細孔径が100オングストローム以下の活性炭である。これらの多孔質体は、酸処理等の通常の前処理を行った後用いるのが好ましい。使用する多孔質体の粒径は、カラム径や当該濾液の粘度等により適当に選ばれるが、好ましくは0.5mm以上である。流通させる際の温度は、40℃以下、好ましくは15℃ないし40℃である。多孔質体への接触時間は、当該濾液の酸性度や性状、グリコール酸濃度、および使用する多孔質体の種類と量等により変化するが、通常1分から10時間の範囲である。この流通操作は繰り返し複数回行ってもよい。

【0021】本発明の方法においては、次の処理工程を行う前に、この得られた流出液をpH1以上の酸性溶液に調整する必要がある。酸性度がpH1未満と強すぎると、純粋なグリコール酸水溶液を得るのが困難となる。好ましくはpH1ないし4の酸性溶液に調整することである。前段のpH調整操作等により、当該流出液のpHが既に1以上となっている場合にはこの工程を省略することができる。pHの調整は、通常水等の溶媒での希釈により行われるが、水酸化物やアンモニウム塩等のアルカリ成分を加えることにより行うこともできる。調製す

る際の温度は、通常0℃以上、好ましくは15℃ないし40℃で行われる。調整する時間は当該溶液のpHが安定する時間であればよく、また調整時の温度、グリコール酸濃度、希釈する場合の希釈程度、および加える場合のアルカリ成分の種類等の条件により変化するが、通常数秒から5時間の範囲である。

【0022】以上の操作により得られたpH調整済液を、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに流通させる。このような陽イオン交換樹脂としては、公知の強酸性陽イオン交換樹脂および弱酸性陽イオン交換樹脂の何れでも使用できるが、ジビニルベンゼン架橋ポリスチレンスルホン酸型の強酸性陽イオン交換樹脂が好ましい。具体的には、例えば、レバチットS100、S109、SP112もしくはSP120（以上バイエル社製品）、ダイヤイオンSK102、SK1B、SK116、PK212、PK220、HPK16もしくはHPK30（以上三菱化学社製品）、またはダウエックスHCR-S（ダウ社製品）等が挙げられる。これらの陽イオン交換樹脂は、水素型、アルカリ金属型、アルカリ土類金属型またはこれらの混合型として使用されるが、使用する前に硫酸等の無機酸を用いて酸処理を行い、水素型として使用するのが好ましい。平均粒径としては、通常100ないし1500 μ m、好ましくは150ないし1300 μ mのものが使用される。流通させる際の温度は、40℃以下、好ましくは15℃ないし40℃である。陽イオン交換樹脂への接触時間は、当該pH調整済液の酸性度や性状、グリコール酸濃度、および使用する陽イオン交換樹脂の種類と量等により変化するが、通常1分から10時間の範囲である。この流通操作は繰り返し複数回行ってもよい。

【0023】以上の操作を行うことにより、ガードナー数1以下という着色のないグリコール酸水溶液が得られる。このグリコール酸水溶液は、加熱操作を加えても、また長期保存してもほとんど再着色はせず、非常に安定な水溶液である。得られたグリコール酸水溶液はそのまま利用することができるが、必要に応じて濃縮等の通常の操作により濃度等を調節した後利用することもできる。また必要であれば、通常の結晶化操作によって、グリコール酸の結晶として取り出すこともできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を示して本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

実施例1

ガラス製の円筒容器に、原料として5重量%グリオキザール水溶液165グラム（0.142モル）および触媒としてシリカ・アルミナ（商品名：L.A.シリカ・アルミナ、触媒化成（株）製）0.55グラムを秤り取った。このガラス容器を攪拌翼がテフロン製で、測温管がガラスで保護されている500mlのオートクレーブに挿入

した。このオートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら150℃で1時間加熱反応させた。反応後オートクレーブを冷却して反応液を取り出したところ、液色は茶褐色（ガードナー数18以上）であった。この反応液のpHを測定したところ、2.5であった。次に、この反応液に攪拌しながら70重量%グリコール酸水溶液20.0グラム（0.184モル）を徐徐に加えて、pHを1.5に調整した。この酸性溶液をニトロセルロースタイプのメンブランフィルターを用いて減圧濾過した。濾取された固体成分を水20mlで3回洗浄し、全ての濾液を合わせた。以上の反応、pH調整および濾過操作を繰り返し4回行い、全ての溶液を合わせて、970グラムの酸性水溶液を得た。この水溶液を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、グリコール酸が10.2重量%含まれていた。追加したグリコール酸の分を引くと、仕込んだグリオキザールに対してここまで得られたグリコール酸の収率は99.1%であった。直径15mm、高さ190mmのガラス製カラムに東洋カルボン社製APC粒状活性炭を充填し、得られた溶液を室温下、速度10cm³/hrでこのカラムに流通させ、出口よりグリコール酸水溶液を取り出した。約100グラム流出させたところで流出液中のグリコール酸濃度が一定となり、定常状態に達した。そのまま活性炭処理を続け、定常状態となった流出液を750グラム得た。この流出液中のグリコール酸濃度は10.2重量%であり、pHは1.7であった。また、この流出液のガードナー数は1であった。直径18mm、高さ200mmのガラス製カラムに、通常の酸処理によりプロトン型としたバイエル社製レバチットS-100BG陽イオン交換樹脂を充填し、活性炭処理により得られた上記の流出液500グラムを室温下、速度10cm³/hrでこのカラムに流通させ、出口よりグリコール酸水溶液を取り出した。流出液を全量カラムに通した後、水200ミリリットルで残留分を洗い出した。取り出したグリコール酸水溶液と洗い出し液とを合わせて700グラムのグリコール酸水溶液を得た。グリコール酸の濃度は7.3重量%であり、ガードナー数は1以下であった。

【0025】実施例2

実施例1で得られたグリコール酸水溶液100グラムを、空气中還流下10時間加熱した。グリコール酸濃度は7.3重量%のままであり、ガードナー数も1以下と、加熱による変化は認められなかった。

【0026】実施例3

実施例1で得られたグリコール酸水溶液100グラムを、空气中、室温で60日間放置した。グリコール酸濃度は7.3重量%のままであり、ガードナー数も1以下と、長時間保存による変化は認められなかった。

【0027】比較例1

実施例1において活性炭処理を行って得られた、グリコ

ール酸濃度10.2重量%、ガードナー数1のグリコール酸水溶液100グラムを希釈してグリコール酸濃度7.2重量%の水溶液を作成した。この水溶液を、空气中還流下10時間加熱した。グリコール酸濃度は10.2重量%のままであり、顕著な分解は認められなかったが、少し着色が見られ、ガードナー数は4となった。

【0028】比較例2

実施例1において活性炭処理を行って得られた、グリコール酸濃度10.2重量%、ガードナー数1のグリコール酸水溶液100グラムを希釈してグリコール酸濃度7.4重量%の水溶液を作成した。この水溶液を、空气中室温で60日間放置した。グリコール酸濃度は10.2重量%のままであり、顕著な変質は認められなかったが、少し着色が見られ、ガードナー数は3となった。

【0029】実施例4

原料として40重量%グリオキザール水溶液165グラム(1.14モル)及び触媒として乾燥水酸化アルミニウムゲル(商品名:S-100、協和化学(株)製)1.65グラムを用い、加熱温度を165℃に変えた以外は実施例1と同様に加熱反応させ、反応液を取り出した。この反応液のpHを測定したところ、1.0であっ

た。この酸性溶液を実施例1と同様に濾過操作を行い、グリコール酸を含有する濾液を得た。直径15mm、高さ190mmのガラス製カラムに東洋カルゴン社製APC粒状活性炭を充填し、また、直径18mm、高さ200mmのガラス製カラムに、通常の酸処理によりプロトン型としたバイエル社製レバチットS-100BG陽イオン交換樹脂を充填し、活性炭カラムの後にイオン交換樹脂カラムを直列につなげた。得られた濾液を室温下、速度10cm³/hrでこの両カラムに流通させ、出口よりグリコール酸水溶液を取り出した。濾液を全量カラムに通した後、水400mlで残留分を洗い出した。取り出したグリコール酸水溶液と洗い出し液とを合わせ、実施例1と同様に分析したところ、グリコール酸の収率は97.4%であり、ガードナー数は1以下であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の方法により、グリオキザール水溶液から非常に簡便な反応で、高収率で遊離のしかも着色のないグリコール酸水溶液を製造することができる。また、このグリコール酸水溶液は、加熱操作を加えても、また長期保存してもほとんど再着色はせず、非常に安定な水溶液である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 51/16			C 07 C 51/16	
51/47			51/47	
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0
(72)発明者 福田 立子			(72)発明者 伊藤 健司	
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内			千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内	
			(72)発明者 高木 卯三治	
			神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内	